

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 764 727 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.03.1997 Patentblatt 1997/13

(51) Int. Cl.⁶: C25B 1/04, C25B 15/08

(21) Anmeldenummer: 96114754.3

(22) Anmelddatum: 14.09.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI

(30) Priorität: 22.09.1995 DE 19535212

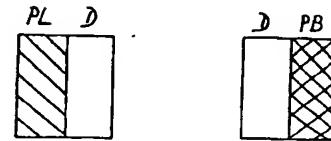
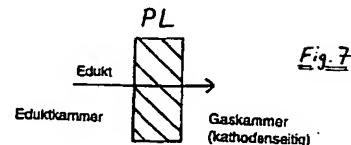
(71) Anmelder: DORNIER GmbH
D-88039 Friedrichshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Kurzweil, Peter, Dr.
88090 Immenstaad (DE)
- Schmid, Ottmar, Dipl.-Ing.
88677 Markdorf (DE)

(54) Verfahren und Vorrichtung zur Elektrolyse

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Elektrolyse, wobei daß als Edukt eine wässrige Lösung eingesetzt wird. Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Elektrolyseur mit einer Membran, welche mindestens eine poröse hydrophile Schicht und/oder mindestens eine dichte Schicht umfaßt.



EP 0 764 727 A1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Elektrolyse-Prozesses mit dem Ziel der Erzeugung von Reingasen wie Sauerstoff und Wasserstoff.

Eine bekannte Vorrichtung zur Elektrolyse von Wasser mit fixiertem, alkalischem Elektrolyten (FAE-Elektrolyseure) ist in der Fig. 1 dargestellt (siehe z.B. R.J. Davenport et al., Space water electrolysis: space station through advanced missions, Journal of Power Sources, 36 (1991), 235 - 250). Der Kern dieser Vorrichtung ist die Elektrolysezelle. Sie umfaßt folgende Komponenten:

- Elektroden, zwischen denen ein poröses Diaphragma angeordnet ist, wobei in den Poren von Elektroden und Diaphragma eine Elektrolytlösung durch Kapillarkräfte fixiert ist.
- eine an die Kathode angrenzende Wasserstoff-Produktgaskammer (H_2)
- eine an die Anode angrenzende Sauerstoff-Produktgaskammer (O_2)
- eine von der H_2 -Produktgaskammer durch eine Membran getrennte Kammer für das Edukt, nämlich Wasser (H_2O).

Die Zuführung des Wassers in die Eduktkammer erfolgt in dieser Ausführung unter Einsatz einer Füllpumpe. Zur Aufrechterhaltung der Wasserversorgung sowie zur Temperierung der Elektrolysezelle wird die Eduktkammer mittels einer Förderpumpe mit Wasser durchströmt. Hierbei erfolgt die Regelung der Wasser-eintrittstemperatur in die Eduktkammer über ein 3-Wegeventil in Verbindung mit einem Wärmetauscher. Im Wasserkreislauf ist auch ein Wasser-Akkumulator und ein Drucktransmitter integriert, der eine positive Druckdifferenz zwischen Eduktkammer und O_2 -Kammer und in der Folge davon eine positive Druckdifferenz zwischen Eduktkammer und H_2 -Kammer ermöglicht. Der Elektrolyse-Prozeß wird durch Aufprägung einer Gleichspannung an die Elektroden oberhalb der Zersetzungsspannung von ca. 1,23 V eingeleitet (Faraday'sche Elektrodenreaktion). Die Elektrolysegase entstehen hierbei innerhalb der mit dem Elektrolyt gefüllten Poren der Elektroden und werden in die anliegenden Gaskammern der Elektrolysezelle bewegt. Eine entsprechende Porenverteilung der Elektroden verhindert ein Herausschieben von Elektrolyt mit den entweichenden Elektrolysegasen. Dabei wird eine Phasenseparation zwischen Elektrolysegasen und Elektrolyt innerhalb der Elektroden erzielt, zusätzliche Gas-Separatoren werden eingespart, die Elektrolysegase können direkt weiterverwendet werden.

Die Elektrolysewasserzuführung zu den Elektroden erfolgt durch Gasdiffusion von der Eduktkammer über die Membrane und Wasserstoff-Kammer zum Elektrolyten in den Elektroden. Triebkraft der Wasserdampfdiffusion ist die Differenz der Wasserdampf-Partialdrücke in

Wasserreservoir und in den Elektroden:

$$\Delta P = P_{\text{Reservoir}} - P_{\text{Elektrode}} \quad (1)$$

- 5 Die Membran zwischen Wasserkammer und Gas-
kammer der Kathode verhindert eine beträchtliche Kon-
tammination der Elektroden mit Verunreinigungen im
Wasserreservoir und bewirkt eine hohe Lebensdauer
der Elektroden.
- 10 Eingesetzt werden bisher ausschließlich hydro-
phobe Membranen.
Die beschriebene Technologie mit fixiertem Elek-
trolyten wurde für Raumfahrtanwendungen entwickelt
und erprobt. Im Hinblick auf eine wirtschaftliche ter-
restrische Anwendung ergeben sich weitere Nachteile im
operationellen Verhalten, die im folgenden näher erläu-
tert werden.

a) Probleme der irreversiblen Elektrolytverdünnung

- 20 Bekannte Elektrolyseure mit fixiertem Elektrolyten sind ausschließlich für die Verwendung mit Reinwas-
ser als Edukt konzipiert. Dies hat den Nachteil, daß eine
kontinuierliche Elektrolytverdünnung im Diaphragma
25 stattfindet, die zu erheblichen Leistungsverlusten und
letztlich zum Betriebsausfall des Elektrolyseurs führt.
Ursache dieser - auch "Fluten" genannten - Verdün-
nung ist, daß durch den Elektrolyseprozeß weniger
30 Wasser in den elektrolytgefüllten Elektroden in H_2 und
 O_2 gespalten wird als über die Membran zum Elektrolyt-
transportiert wird. Das heißt, das Wasserdampfpar-
tialdruckgefälle nach Gl. (1) zwischen Reservoir und
Elektrolyt in der Kathode ist für den Betriebsfall zu groß.
35 Die Verdünnung des Elektrolyten führt zu einer Volu-
menvergrößerung, bis schließlich der Elektrolytfüllgrad
der Elektroden das Fassungsvermögen der porösen
Elektrodenstrukturen übersteigt.

- Überschüssiger Elektrolyt tritt dann in die Gaskam-
mern der Zelle aus und wird durch die gleichzeitige pro-
duzierten Gase ausgetragen. Dieser Elektrolytverlust in
40 den Elektroden kann nicht mehr rückgängig gemacht
werden. Im praktischen Betrieb sind daher die zulässi-
gen Betriebsparameter wie Strom, H_2 -Produktgas-
strom, Stillstandszeiten etc. erheblich eingeschränkt. Im
45 Stillstand oder bei Lagerung des Elektrolyseurs findet
die Verdünnung des Elektrolyten verstärkt statt.

b) Problem der chemischen Reaktivität

- 50 Die Elektrolytverdünnung durch Verwendung von
Kalilauge als Edukt zu vermeiden, ist im NASA-Final
Report CR 66 S54 von 1968 beschrieben. Die dort
beschriebene prinzipielle Möglichkeiten des Einsatzes
von Kalilauge scheidet jedoch aus mehreren Gründen
aus:

1. Aggressive Medien wie Kalilauge sind aufgrund
ihrer korrosionsfördernden Wirkung für den Einsatz
im Wasserreservoir nicht geeignet (hohe Material-

anforderungen).

2. Der Einsatz von Kalilauge, insbesondere in derselben Konzentration wie im fixierten Elektrolyten zu Beginn der Elektrolyse, stellt eine zu kleine Wasserdampfpartialdruckdifferenz ein, garantiert nicht die ausreichende Wasserzufuhr und begrenzt die Betriebsstromdichte und damit die Gasproduktion.
3. Durch die hohe Leitfähigkeit der Kalilauge treten parasitäre Ströme auf, die zu Verlusten führen und die Korrosion der Anlage rapid beschleunigen.

4. Die Fließeigenschaften von Kalilauge werten ein Dichtungsproblem auf, das mit den bekannten Werkstoffen nicht beherrschbar ist.
5. Ein Sicherheitsrisiko entsteht durch das Umpumpen von Kalilauge im Reservoir.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein Verfahren sowie eine Vorrichtung zu schaffen, mit der die vorstehend unter Punkt a) beschriebene ungünstige Verdünnung des Elektrolyten im Elektrolysebetrieb verhindert wird, ohne die unter b) genannten Risiken einzugehen. Auch nach Stillstandszeiten von mehreren Wochen und, ebenso bei der Lagerung, soll ohne vorherige Entfernung des Edukts aus der Eduktkammer keine überhöhte Verdünnung stattfinden, die zum Austritt von Elektrolyt aus dem Poresystem der Elektroden führt.

Diese Aufgabe wird mit dem Verfahren nach Anspruch 1 sowie einem Elektrolyseur nach Anspruch 5 gelöst. Vorteilhafte Ausbildungen sind Gegenstand weiterer Ansprüche.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wird anstatt reinem Wasser eine nichtkorrosive wässrige Lösung, Emulsion oder Suspension (im nachfolgenden jeweils nur "Lösung" genannt) als Edukt verwendet, die verglichen mit dem Elektrolyten, einen höheren Wasserdampfpartialdruck aufweist. Der zugrundeliegende Gedanke ist, daß die Wasserdampfpartialdruckdifferenz zwischen Wasserreservoir und Elektrolytraum verringert und der Zustrom von Wasser in den Elektrolytraum reguliert wird, so daß ein Elektrolytverlust durch H₂O-Verdünnung des Elektrolyten verhindert wird. Als Produkte werden Gase wie Wasserstoff und Sauerstoff erhalten.

Die wässrige Lösung aus der Eduktkammer wird der Kathode mit vorgegebenem Dampfdruck über die Membran durch Pervaporation zugeführt.

Bevorzugt werden wässrige Lösungen von Salzen anorganischer und organischer Säuren (Acetate, Phosphate etc.), Mischungen von Wasser mit organischen Additiven (z.B. Glykole, Harnstoff, Glycerin) verwendet.

Als Elektrolyt wird z.B. eine konzentrierte, wässrige Lösung mit hoher elektrischer Leitfähigkeit verwendet. Bevorzugte Ausführungsbeispiele hierfür sind: Säuren, Basen und Metallsalzlösungen mit hoher elektrischer

Leitfähigkeit wie zum Beispiel: Kaliumhydroxid oder andere Alkali- und Erdalkalihydroxide in Konzentrationen von etwa 5 bis 12 mol/Liter; Schwefelsäure von etwa 2 bis 5 mol/Liter; Phosphorsäure etc.

- 5 Bei der erfindungsgemäßen Verwendung von wässrigen Lösungen als Edukt können sowohl die bekannten hydrophoben Membransysteme verwendet werden, als auch sämtliche, im folgenden noch zu beschreibenden Membranen im Zusammenhang mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung.

Die Erfindung wird anhand von Fig. näher erläutert. Es zeigen:

- 15 Fig. 1 eine Elektrolyseur entsprechend dem Stand der Technik und wie in der Beschreibungseinleitung beschrieben;
- 20 Fig. 2,3 erfindungsgemäße wässrige Lösungen in tabellarischer Form, wobei zusätzlich eine Bewertung des sicherheitstechnischen Risikos vorgenommen wird;
- 25 Fig. 4 den Temperaturverlauf der Wasserdampfpartialdrücke von erfindungsgemäßen Na-Aacetat-Lösungen im Vergleich mit KOH und H₂O;
- 30 Fig. 5 die Betriebsdaten eines Elektrolyseurs beim Betrieb mit unterschiedlichen erfindungsgemäßen wässrigen Lösungen;
- 35 Fig. 6 eine Prinzipskizze zur Erläuterung der Dampfdruckerniedrigung mit porenenfreien Membranen;
- 40 Fig. 7 mehrere Ausführungsbeispiele für die verwendeten Membranen entsprechend der Erfindung;
- 45 Fig. 8 einen Elektrolyseur entsprechend der Erfindung.

Die Fig. 2,3 enthalten erfindungsgemäße wässrige Lösungen in tabellarischer Form, wobei das sicherheitstechnische Risiko, sollte die Substanz unvorhergesehen in den fixierten Elektrolyseur oder an die Elektroden treten, bewertet wird.

"Ungefährlich" bedeutet hierin, daß bei sachgemäßer Handhabung keine besonderen Vorsichtsmaßnahmen zu treffen sind. Eine Bio- oder Wassergefährdung kann in geringem Maße gegeben sein. Hand- und Augenschutz ist stets empfehlenswert.

Dampfdruckerniedrigung, Gefrierpunktterniedrigung und Siedepunktserhöhung von Lösungen gegenüber dem reinen Lösungsmittel hängen von der Molmasse der gelösten Substanz und der Konzentration der Lösung ab. Salze, die aufgrund der Solvation im Lösungsmittel dissoziieren, verursachen durch die Entropiezunahme besonders vorteilhafte Dampfdruckerniedrigungen.

Allein die Löslichkeit der Verbindungen in Wasser schränkt den Einsatz hoch konzentrierter Salzlösungen ein.

Elektrotechnisch stabile Salze sind Perchlorate, Nitrate und Phosphate. Chloride werden anodisch zu

Chloraten und Chlor oxidiert.

Aus Bromiden entstehen anodische Bromide und Brom. Halogenide rufen bei empfindlichen Personen vereinzelt allergische Reaktionen hervor. Nitrate setzen beim Erhitzen nitrose Gase frei, sind somit unter Brand- schutz aufzubereiten. Nitrate und Phosphate tragen in großen Mengen zur Entrophierung der Gewässer bei. Hydroxide wirken stark korrosiv und ätzend, reagieren zum Teil heftig mit Metallen (Aluminium, Zinn, Zink u.a.), Ammoniumverbindungen, Halogene und Säuren, so daß sie weniger geeignet sind. Es sei betont, das Kalilauge als Versorgungsfluid prinzipiell eingesetzt werden kann.

Beispiel 1

Besonders vorteilhaft wird als wäßrige Lösung Natriumacetatlösung verwendet. Eine 16,8 Gew%ige Lösung hat etwa denselben Dampfdruck wie 10 %ige Kalilauge. Fig. 4 zeigt den Temperaturverlauf der Wasserdampfpartialdrücke von wässrigen Na-Acetat-Lösungen im Vergleich mit KOH und H₂O.

Natriumacetatlösung hat keine schädliche Langzeitwirkung auf die Transporteigenschaften der Versorgungsmembran (z.B. PTFE) und die Stabilität von Dichtungsmaterialien (z.B. EPDM). Der Elektrolyseur wird ebenso betrieben wie bei Versorgung mit Reinwasser. Die für die gewählte Stromdichte und Gaserzeugung ausreichende Wassermenge kann durch die Betriebstemperatur eingestellt werden.

Auch nach Ausschalten des Elektrolyseurs oder im zyklischen Betrieb führt die Verwendung von Natriumacetatlösung gegenüber Wasser zu keiner dauerhaften Verschlechterung der Zellspannungen.

Eine Kontamination der Elektroden durch Acetat oder Folgeprodukt wurde nicht festgestellt.

Setzt man im Langzeitbetrieb dagegen zum Vergleich Kalilauge als Versorgungsfluid ein, nehmen die Membran und Dichtungsmaterialien Schaden, Korrosion im Vorratsbehälter tritt auf und die Elektrolysegase enthalten Spuren von Kalilauge, die den pH-Wert in nachgeschalteten Waschflasche auf pH 9-10 ansteigen lassen.

Mit Natriumlösung als Versorgungsfluid liegt der pH-Wert im Gaswäscher unter pH 8.

Natriumacetatlösung ist als Edukt besonders vorteilhaft, da sie folgende Kriterien erfüllt:

- a) sie weist eine Dampfdruckerniedrigung entsprechend mindestens 5 Gew% einer Alkalilaugenlösung und idealerweise 10 - 20 % einer KOH-Lösung auf,
- b) durch ihr Zusammensetzung wird die Leistungsfähigkeit des Elektrolyseurs wie z.B. durch Kontamination des Elektrolyten oder der Elektroden mit der Lösungssubstanz, nicht eingeschränkt,
- c) sie ist von geringer elektrischer Leitfähigkeit, so

dab Kriechströme über Gehäusekomponenten vermieden werden,

d) ungiftig, nicht korrosiv, nicht ätzend und pyrotechnisch unbedenklich,

e) wirtschaftlich günstig verfügbar,

f) problemlos entsorgbar, und ungefährlich für das Trinkwasser,

g) Der Gefrierpunkt liegt unterhalb -20°C, so daß der Betrieb des Elektrolyseurs in der Kälte gewährleistet ist,

h) Die Löslichkeit in Wasser ist hoch,

i) Die Viskosität der Lösung ist gegenüber reinem Wasser nicht erheblich erhöht,

j) Die Siedetemperatur ist > 120°C

k) bei Betriebstemperaturen dampfen keine Zersetzungsprodukte wie CO₂, NO_x oder Halogene aus,

l) die Lösung ist unter Betriebsbedingungen bei ca. 80°C langzeitstabil,

m) Die Lösung beeinflußt die Werkstoffeigenschaften von Edelstahl, Nickel, Kohlefasern und Kunststoffen nicht dauerhaft ungünstig.

Beispiel 2

Die Eignung von Biooligomeren und -polymeren als dampfdruckerniedrigende Zusätze wurde mit Saccharoselösung erprobt. Für eine Dampfdruckerniedrigung äquivalent 10 %iger Kalilauge sind sehr konzentrierte Zuckerlösungen notwendig, deren hohe Viskosität die Durchströmung des Wasserraumes beeinträchtigt.

Beispiel 3

Mehrwertige Alkohole wie Glyzerin und Polyethylenglycol 200 eignen sich prinzipiell als dampfdruckerniedriger Zusatz, allerdings mit nachteiligem Einfluß auf die Werkstoffeigenschaften von Membranen und Dichtungen. Dringen die Substanzen unbeabsichtigt bis zu den Elektroden vor, sind störende Nebenreaktionen die Folge.

Trotz der bei den wäßrigen Lösungen nach Beispiel 2 und 3 festgestellten leichten Beeinträchtigungen sind diese Substanzen grundsätzlich für den erfindungsgemäßen Einsatz geeignet. Insbesondere treten die bei der Kalilauge unter Ziff. 1 bis 5 dargestellten Probleme nicht auf.

Entsprechend der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird eine Membran verwendet, die mindestens eine poröse hydrophile Membranschicht und/oder min-

destens eine dichte Membranschicht aufweist. Grundgedanke ist auch hier, den Wasserdampfpartialdruck über dem Wasserversorgungssystem (Membranoberfläche zur kathodischen Produktgaskammer) zu senken. Anmerkungen: Unter Membran werden in dieser Anmeldung sowohl Gebilde mit nur einer Schicht verstanden als auch solche mit mehreren Schichten. Letztere werden in der Literatur auch als Membransysteme bezeichnet. Eine dichte Membranschicht bedeutet, daß die Schicht porenfrei ist.

Die angestrebte Wasserdampfpartialdruckerniedrigung wird bei den einzelnen Membranen auf folgende Weise erreicht:

1. Membran mit mindestens einer hydrophilen porösen Schicht

Durch die Kapillarkräfte der hydrophilen Poren wird kathodenseitig eine Dampfdruckerniedrigung erreicht. Wenn zusätzlich zur kathodischen Produktgaskammer hin eine hydrophobe Schicht vorhanden ist, kann gleichzeitig ein Austreten der Eduktlösung aus der Eduktkammer zur H₂-Kammer verhindert werden. Aufgrund der Kapillarwirkung der Poren der Membranschicht wird eine Dampfdruckerniedrigung erreicht, die zum Beispiel einer mindestens 5 Gew %igen Kaliumhydroxidlösung entspräche. Die Dampfdruckerniedrigung mit hydrophilen porösen Membranen durch die Kapillarkräfte der Poren soll im folgenden näher erläutert werden:

Nach den Gesetzen der Thermodynamik ist der Dampfdruck über eine Flüssigkeit nicht nur von der Temperatur, sondern auch von den äußeren Kräften abhängig, die auf die Flüssigkeit einwirken.

Bei Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und Dampf unter Einwirkung eines äußeren Druckes p_F gilt der Zusammenhang

$$v_D \cdot dp_D = v_F \cdot dp_F$$

- v_F: spezifisches Volumen Flüssigkeit
- v_D: spezifisches Volumen Wasserdampf
- dp_F: äußerer Druck auf Flüssigkeit
- dp_D: Wasserdampfdruckerniedrigung

Mit der Einführung der Dichte q_F = 1/v_F und der Geltung des idealen Gasgesetzes folgt:

$$p_D/p_D^* = \exp(p_F/q_F R_D T) \quad (1)$$

p_D^{*}: Sattdampfdruck (p_F = 0)

Eine Flüssigkeit steigt in einer Kapillare mit einer hydrophilen Oberfläche infolge der Kräfte an der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Wand. Aus dem Kräftegleichgewicht ergibt sich die Zugspannung am Meniskus der Flüssigkeit in der Kapillare zu

$$p_F = g q_F h = -2 O/r \quad (2)$$

- O: Oberflächenspannung
- r: Kapillarradius

Gleichung (2) in (1) ergibt:

$$p_D/p_D^* = \exp(-2 O/(r q_F R_D T)) \quad (3)$$

Die Verwendung einer hydrophilen Membrane mit einer definierten Porengröße und Porenverteilung erzeugt eine definierte Wasserdampfdruckerniedrigung. Eine solche Membrane mit einer Porengröße von zum Beispiel 0,01 Mikrometer kann eine Wasserdampfdruckerniedrigung von ca. 10 % bewirken.

2. Membran mit mindestens einer dichten Schicht

Die extrem geringe Löslichkeit des Wassers in der Membran stellt einen Stofftransportwiderstand dar, der auch bei Stillstand oder Lagerung des Elektrolyseurs vorhanden ist und eine unzulässige Verdünnung des Elektrolyten verhindert. Die Dampfdruckerniedrigung mit porenfreien Membranen wird im folgenden anhand Fig. 6 näher erläutert.

Fig. 6 zeigt in Form einer Prinzipskizze den Verlauf des Wasserdampfpartialdrucks p_w in einer wasserselektiven, porenfreien Membran M. Dabei bedeuten:

- p_{w,i}: Wasserdampfpartialdruck im Bereich i
- x: Ortskoordinate entlang der Membrandicke.

Der pervaporative Transport von Wasser bzw. Wasserdampf durch die wasserselektive porenfreie Membran M wird aufgrund der Wasserpartialdruckunterschiede zwischen Edukt- und H₂-Kammer erzeugt. Hierbei beruht die Pervaporation auf der Wasserdampfpermeabilität der eingesetzten Membran M. Der in der Fig. 6 dargestellte Prozeß umfasst nach dem Lösungsmodell die Schritte:

- Sorption von H₂O in die Membran (P_{w,F} → P_{w,M1})
- Diffusion von H₂O durch die Membran (P_{w,M1} → P_{w,M2})
- Desorption von H₂O in die H₂-Kammer bedingt durch die Wasserdampfpartialabsenkung des Elektrolyten.

Der Transport von H₂O durch eine wasserselektive porenfreie Membran kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$J_w = K_w \cdot D_w \cdot (dp_w/dx)$$

- J_w: H₂O-Fluß
- K_w: Löslichkeitskoeffizient für H₂O
- D_w: Diffusionskoeffizient für H₂O
- p_w: Wasserdampfpartialdruck

Der H₂O-Fluß wird sowohl durch deren Löslichkeit als auch die Diffusionsfähigkeit der Membran bestimmt. Außerdem kann der notwendige H₂-Fluß in den Zellen durch Anpassung der Membr dicke eingestellt werden.

Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung wird eine Verdünnung des fixierten Elektrolyten auf z.B. 5 Gew % Alkalihydroxid sowohl während des Betriebes als auch im Stillstand und bei Lagerung des Elektrolyseurs begrenzt.

Als Elektrolyt können zum Beispiel eingesetzt werden: Säuren, Basen und Metallsalzlösungen mit hoher elektrischer Leitfähigkeit wie zum Beispiel: Kaliumhydroxid oder andere Alkali- und Erdalkalihydroxide in Konzentrationen von etwa 5 bis 12 mol/Liter; Schwefelsäure von etwa 2 bis 5 mol/Liter; Phosphorsäure etc.

Bei Einsatz der erfindungsgemäßen Membran kann als Edukt sowohl Wasser als auch die oben beschriebenen wässrigen Lösungen verwendet werden.

Der Elektrolyseprozeß kann bevorzugt im Druckbereich von Null bar bis 200 bar (Überdruck) und im Temperaturbereich von -30° bis 150°C betrieben werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung bewirkt eine wesentliche Verbesserung des operationellen Verhaltens und verbreitert das Anwendungsspektrum des Elektrolyseurs. Durch die Erfindung wird eine weitgehend selbstregelnde H₂O-Versorgung für das Diaphragma/Elektrodensystem erreicht.

Ausführungsbeispiele für die Membran

In einer ersten Ausführung besteht die Membran aus einer einzelnen Schicht, nämlich einer porösen und hydrophilen Schicht. Für diese Membranschicht werden z.B. folgende Materialien verwendet:

- PTFE hydrophilisiert
- PEEK hydrophilisiert
- Polysulfon (PSU) hydrophilisiert
- Polyethersulfon (PES) hydrophilisiert
- Metallmembranen z.B. aus Edelstahl

Es können - auch kommerziell verfügbare - Ultrafiltrations- und Umkehrosmosemembranen mit

- Porengrößen ca. 10⁻² bis 10⁻³ µm
- Dicken bis über 1 mm
- Porosität > 20 %

verwendet werden.

In einer zweiten Ausführung besteht die Membran ebenfalls aus einer einzelnen Schicht, wobei es sich bei dieser Schicht um eine dichte Schicht handelt. Für diese Membranschicht werden z.B. die folgenden Membranen bzw. Materialien verwendet. Diffusionsmembranen aus:

- PTFE
- Polypropylen
- fluorsilikone
- Silikon
- Silikonkautschuk

Es können - auch kommerziell verfügbare - Gaspermeations- und insbesondere Pervaporationsmembranen in verschiedenen Dicken, die sowohl symmetrisch als auch asymmetrisch mit einem Traggerüst aufgebaut sein können, verwendet werden.

In einer dritten Ausführungsform ist die Membran derart ausgebildet, daß sie neben der porösen und hydrophilen Schicht, die zur Eduktkammer hin angeordnet ist, eine zur H₂-Produktgaskammer hin angeordnete poröse und hydrophobe Schicht aufweist.

Für die poröse, hydrophile Schicht werden die im ersten Ausführungsbeispiel genannten Membranen verwendet.

Für die poröse hydrophobe Schicht werden z.B. die folgenden Materialien verwendet:

- PTFE
- Polypropylen (PP)
- Polyvinylidenefluoride (PVDF)
- PE

Es können - auch kommerziell verfügbare - hydrophobe Mikrofiltrationsmembranen mit

- Porengrößen 0,01 bis 2 µm
- Dicken bis 0,5 mm
- Porosität > 30 %

verwendet werden.

Die beiden beteiligten Membranschichten können fest miteinander verbunden sein (Kompositmembranen oder asymmetrische Membranen) oder lose in der Zelle verpreßt werden.

In einer weiteren, vierten Ausführungsform ist die Membran derart ausgebildet, daß sie neben der porös hydrophilen Schicht, die zur Eduktkammer hin angeordnet ist, eine zur H₂-Produktgaskammer hin angeordnete dichte Schicht aufweist.

Für die porös hydrophile Schicht können die im ersten Ausführungsbeispiel beschriebenen Membranschichten verwendet werden.

Für die dichte Schicht können die im zweiten Ausführungsbeispiel beschriebenen Membranschichten verwendet werden.

Die beiden beteiligten Membranschichten können fest miteinander verbunden sein oder lose in der Zelle verpreßt werden.

In einer fünften Ausführung weist die Membran zur Eduktkammer hin eine dichte Schicht auf, und zur H₂-Produktkammer hin eine poröse hydrophobe Schicht. Für die dichte Schicht können die im zweiten Ausführungsbeispiel beschriebenen Membranschichten verwendet werden.

Für die poröse hydrophobe Schicht können die im dritten Ausführungsbeispiel beschriebenen Membranschichten verwendet werden.

Die beiden beteiligten Membranschichten können fest miteinander verbunden sein oder lose in der Zelle verpreßt werden.

Für die vierte und fünfte Ausführungsform können auch asymmetrische Membranen verwendet werden, bei denen die porenfreie Schicht gegenüber der porösen Schicht sehr dünn (z.B. 0,2 µm) ausgeführt ist.

Fig. 7 zeigt zusammenfassend die vorangehend erläuterten Membranen entsprechend der Erfindung in schematischer Darstellung. Bei allen fünf gezeigten Membranen gilt, daß sich links der Membran die Eduktkammer anschließt, während sich rechts der Membran die Kathode anschließt.

Die in der Fig. 7 verwendeten Symbole bedeuten:

PL: porös hydrophil

PB: porös hydrophob

D: dicht.

Die genannten Ausführungsformen zwei bis fünf besitzen den weiteren Vorteil, daß eine Differenzdruckbeaufschlagung von mindestens 0,5 bar von beiden Seiten der Membran erreicht wird. Dadurch wird eine direkte Bedruckung der Wasserversorgungskammer über die Produktgase ermöglicht. Eine solche Ausführung zeigt **Fig. 8**. Der Druck in der O₂-Produktgaskammer dient unmittelbar zur Beaufschlagung des Edukts im Wasserreservoir (Akkuumulator). Zusätzliche Einrichtungen zur Druckbeaufschlagung des Edukts, wie z.B. Drucktransmitter (**Fig. 1**) oder der Einsatz eines externen Gases sind nun nicht mehr notwendig.

Mehrere der erfindungsgemäßen Elektrolyseure können vorteilhaft in Serie geschaltet und zu einem Stapel (Stack) aneinander oder übereinander geschichtet werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Elektrolyse, wobei ein Elektrolyseur mit folgenden Merkmalen verwendet wird:

- poröse Elektroden, zwischen denen ein poröses Diaphragma angeordnet ist, wobei in den Poren von Elektroden und Diaphragma ein flüssiger Elektrolyt fixiert ist
- eine an die Kathode angrenzende Produktgaskammer
- eine an die Anode angrenzende weitere Produktgaskammer
- eine von der kathodischen Produktgaskammer durch eine Membran getrennte Eduktkammer,

dadurch gekennzeichnet, daß als Edukt eine wässrige, nichtkorrosive Lösung eingesetzt wird, die verglichen mit dem Elektrolyten einen höheren Wasserdampfpartialdruck aufweist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung eine wässrige Lösung von Salzen anorganischer und organischer Säuren (Acetate, Phosphate etc.) oder Mischungen von Wasser mit organischen Additiven (z.B. Glykole, Harnstoff, Glycerin) ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung Natriumacetat enthält.

4. Verfahren nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt eine konzentrierte, wässrige Lösung mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist.

5. Elektrolyseur, umfassend

- poröse Elektroden, zwischen denen ein poröses Diaphragma angeordnet ist, wobei in den Poren von Elektroden und Diaphragma ein flüssiger Elektrolyt fixiert ist
- eine an die Kathode angrenzende Produktgaskammer
- eine an die Anode angrenzende weitere Produktgaskammer
- eine von der kathodischen Produktgaskammer durch eine Membran getrennte Eduktkammer.

dadurch gekennzeichnet, daß die Membran mindestens eine poröse hydrophile Schicht und/oder mindestens eine dichte Schicht umfaßt.

6. Elektrolyseur nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einer einzelnen Schicht besteht, und diese eine poröse hydrophile Schicht ist.

7. Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran aus einer einzelnen Schicht besteht, und diese eine dichte Schicht ist.

8. Elektrolyseur nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zur Eduktkammer hin eine poröse hydrophile Schicht aufweist, und zur kathodischen Produktgaskammer hin eine porös hydrophobe Schicht aufweist.

9. Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Anspruch 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zur Eduktkammer hin eine poröse hydrophile Schicht aufweist, und zur kathodischen Produktgaskammer hin eine dichte Schicht aufweist.

10. Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Membran zur Eduktkammer hin eine dichte

Schicht aufweist, und zur kathodischen Produktkammer hin eine poröse hydrophobe Schicht aufweist.

11. Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß eine Bedruckung des Edukts unmittelbar über den Produktgasdruck vorgesehen ist. 5
12. Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt eine konzentrierte, wäßrige Lösung mit hoher elektrischer Leitfähigkeit ist. 10
13. Elektrolyseuranordnung, dadurch gekennzeichnet, daß er mehrerer in Serie geschaltete Elektrolyseure nach einem der Ansprüche 5 bis 11 umfaßt. 15
14. Verfahren zur Durchführung der Elektrolyse mit einem Elektrolyseur nach einem der vorangehenden Ansprüche 5 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Edukt eine wässrige Lösung oder reines Wasser verwendet wird. 20

25

30

35

40

45

50

55

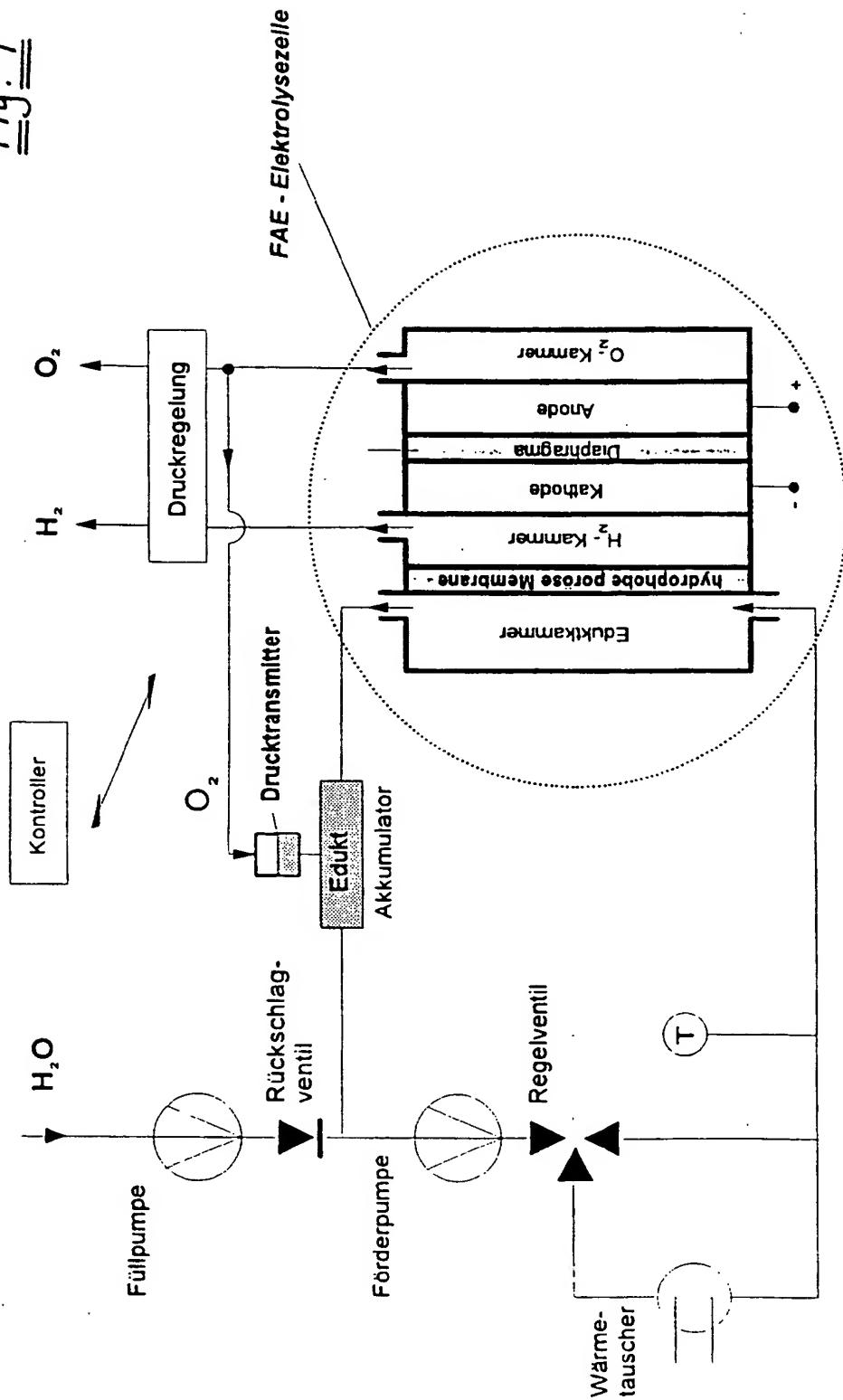
Fig. 1

Fig.-2

Es bedeuten: – sehr schlecht, - bedingt, + gut, ++ sehr gut,
 (0) brandfördernd, (c) ätzend, (X_1) mindergiftig, (X_i) reizend

Lösung	Dampfdruck mbar bei 90°C	Löslich- keit g/l (20°C)	Sicherheit und Eignung, pH in 50 g/l Lösung
Referenz: KOH 20 % KOH 10 %	560 650	++	ätzend, korrosiv gut leitend, stark exothermer Lösevorgang
Wasser	701		
Anorganische Lösungen			
a) Alkali- und Erdalkalischaltlösungen			
Lithiumnitrate		522 ++	ungefährlich (0), in großen Mengen toxisch, leicht basisch (pH 7-9)
Lithiumchlorid Calciumchlorid Magnesiumchlorid		820 ++ 1670	{ anodische Chlorabscheidung, { ungefährlich X_n { leicht sauer (pH 5 - 7)
3 M Natriumsulfat	627	900	ungefährlich
10 M Natriumhydrog	470	670	sauer (pH 1), ungefährlich (X_i)
Natriumteraborat		51	alkalisch (pH 9-10)
b) Pufferlösungen			
Natriumhydrogenphosphat 4M	596	218	viskos; 5-molar > 75° 6 M > 90°C einsetzbar
Kaliumdihydrogenphosphat 5M	591	222	viskos; 5-molar > 80° 6 M > 90°C einsetzbar
Natriumphosphat		258	alkalisch (pH 12), ungefährlich

Fig. 3

Lösung	Dampfdruck mbar bei 90°C	Löslich- keit g/l (20°C)	Sicherheit und Eignung, pH in 50 g/l Lösung
Organische Mehrkomponenten- systeme			
a) <u>Alkohole</u>			
Ethylenglycol		++	
Diethylenglycol		++	
PEG 200 40 %	630	++	
25 % Glycerin	640	++	nicht leitend
b) <u>Zuckerlösungen</u>			
Sacharose		+	relativ mit Kalilauge
c) <u>Stickstoffverbindungen</u>			
Harnstoff 25 %	ca. 650	++	
50 %	ca. 550		Ammoniakentwicklung an den Elektroden, Reaktion mit Kali- lauge
d) <u>Salze organischer Säuren</u>			
Natriumacetat 16,7 %	ca. 650		
28,6 %	ca. 550		
Kaliumacetat 4M	540	++	
5 M	460	++ 2530	anodische Decarboxylierung leicht basisch (pH 8)
6 M	440		Gefahr der Kalibildung in Lösung an Luft
7 M	420	++	
Natriumpropionat		-	
Calciumpropionat		-	
Natriumoxalat		-	
Natriumsuccinat		-	
Natriumbenzoat		-	
Natriumtastrat		-	
Natriumcitrat 54 %	ca. 600	+	
Kaliumcitrat		+	
Natriumstearat		-	

Es bedeuten:

-- sehr schlecht, - bedingt, + gut, ++ sehr gut,
 (0) brandfördernd, (c) ätzend, (X₁) mindergiftig, (X_i) reizend

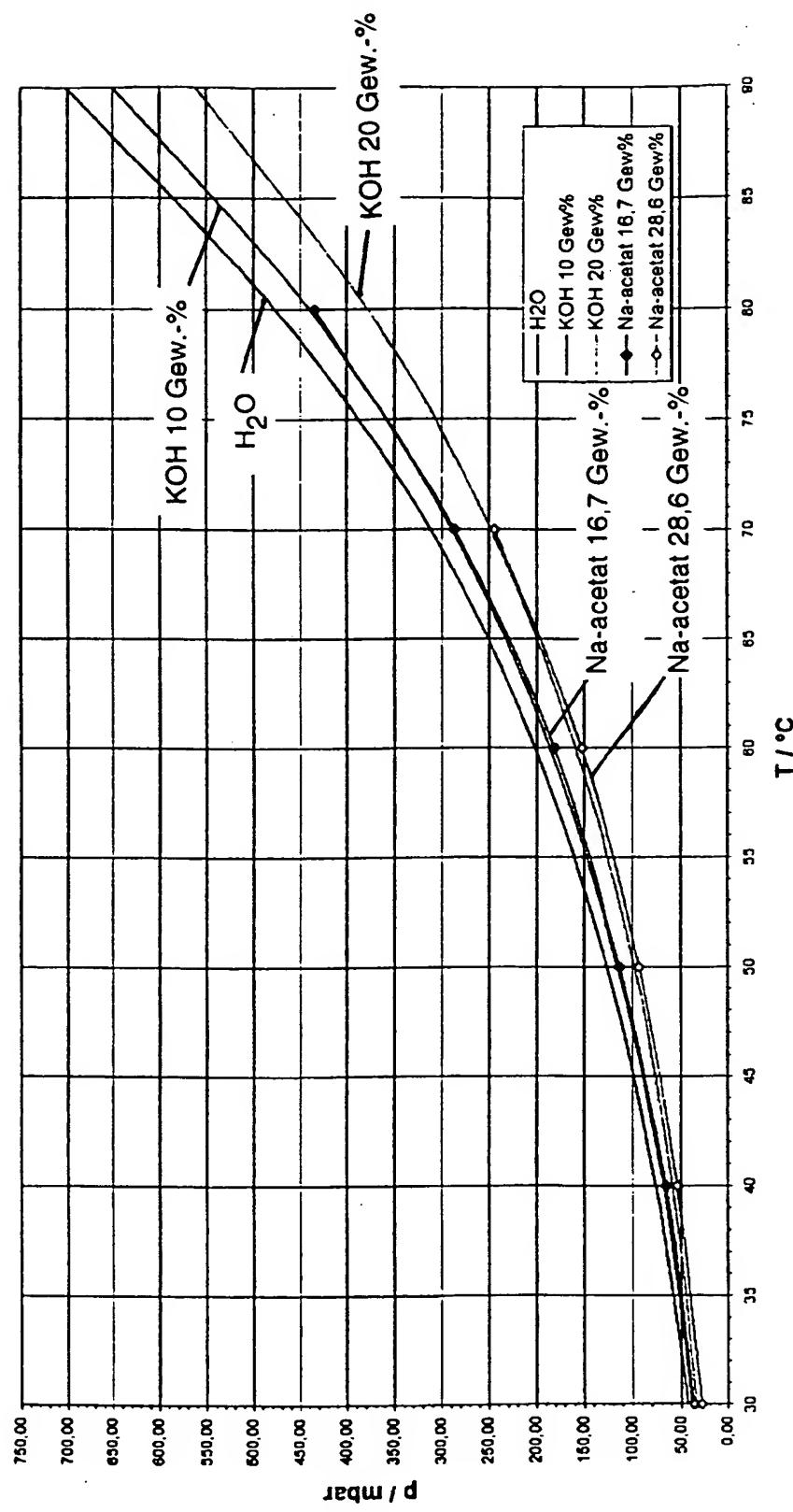
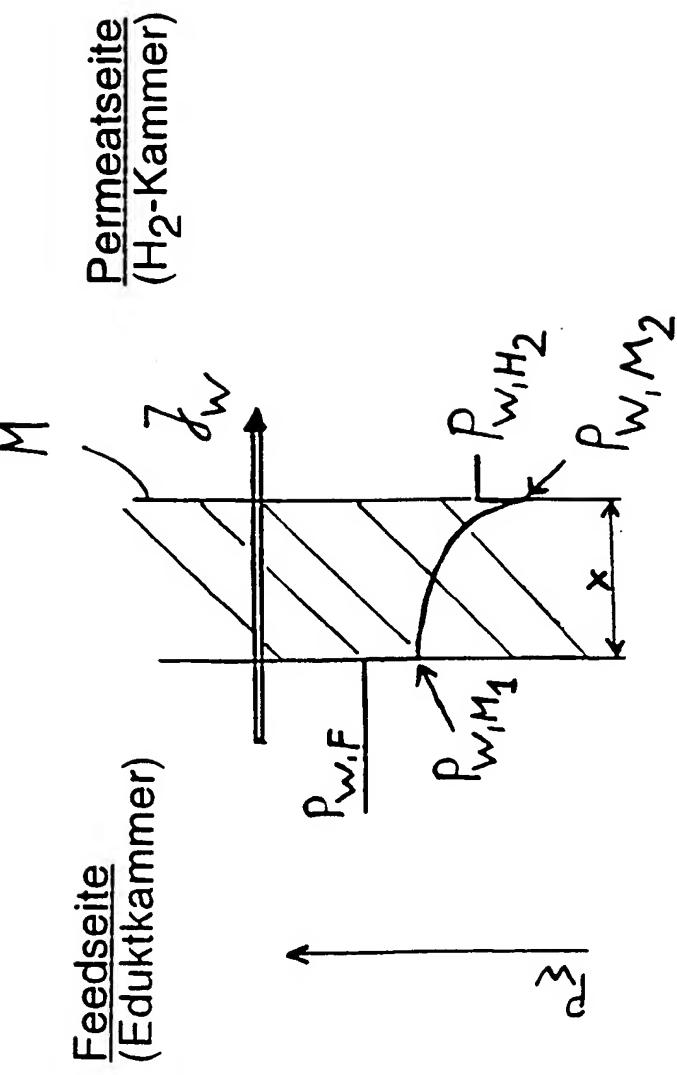
Fig. 4

Fig. 5

Lösung	Stromdichte mA	Zeileinspannung V	Temperatur	* PN ₂ /mbar	H ₂ -Raum ΔPN ₂ -H ₂ /mbar	O ₂ -Raum ΔPN ₂ -O ₂ /mbar	Druckdifferenz
Reines Wasser	200	1,59 1,58	52° 60°	500 680	350 290	360 300	
16,8 % Natriumacetat	200	1,59 1,56	52° 60°	500 480	350 330	360 345	
4M Kaliumacetat	170	1,52	50°	260	179	183	
25 % Glycerin	200	1,52	52°	500	334	348	
65 % Saccharose	200	1,58	75°	410	302	341	

* (PN₂: Stickstoff-Gaspolsterdruck über der wässrigen Lösung)

Fig. 6



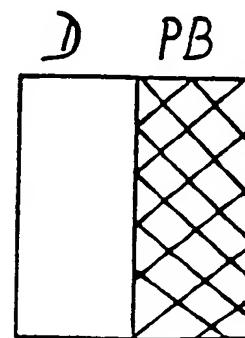
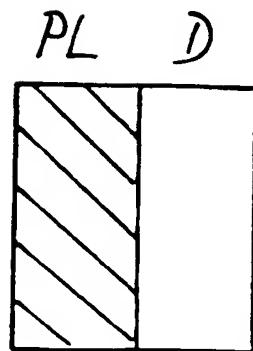
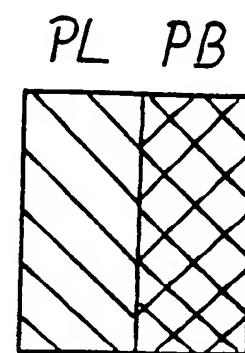
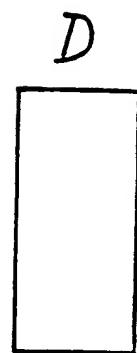
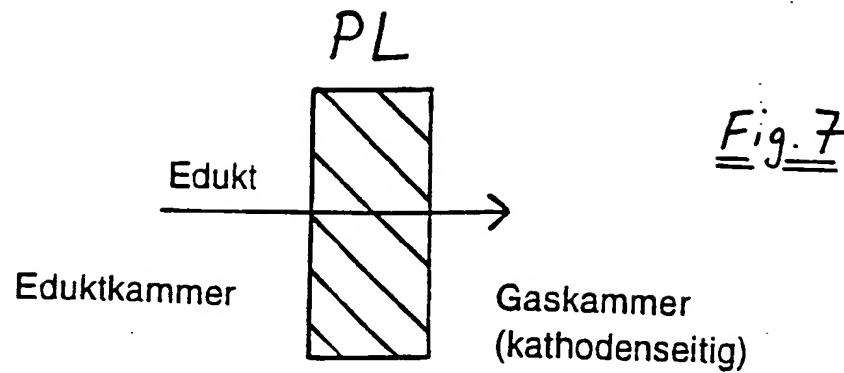
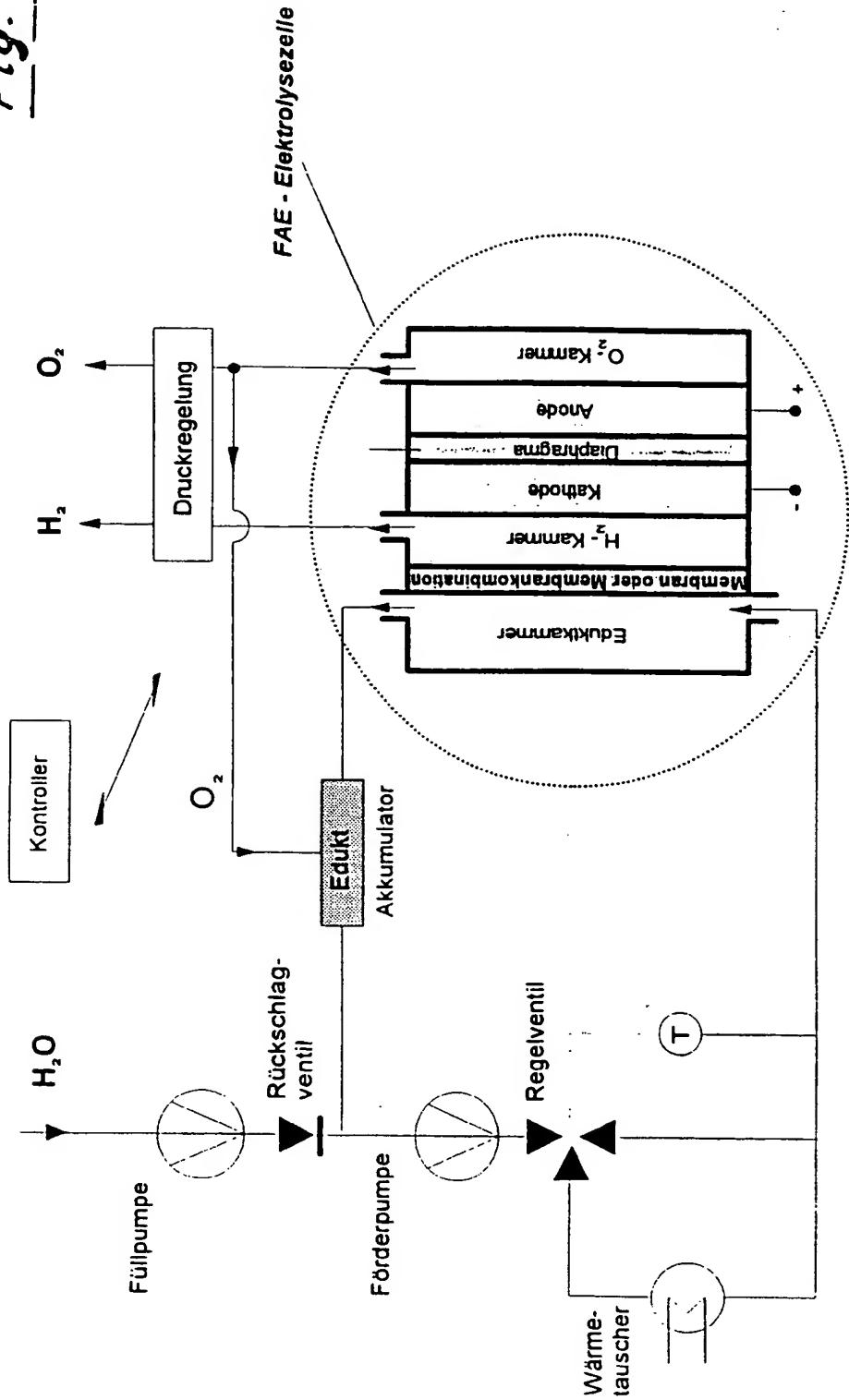


Fig. 8



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 4754

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE												
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.)									
A	US-A-3 917 520 (MURRAY KATZ) 4.November 1975 * Spalte 3, Zeile 14 - Spalte 5, Zeile 62 * ---	1,5	C25B1/04 C25B15/08									
A	US-A-3 905 884 (E. K. PARENTI) 16.September 1975 * Spalte 2, Zeile 66 - Spalte 5, Zeile 67 * ---	1,5										
A	DE-A-16 67 366 (ALLIS-CHALMERS MANUFACTURING CO.) 8.Juli 1971 * Seite 14 - Seite 16; Ansprüche 1-9 * -----	1										
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.)												
C25B												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchierort</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 34%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>29.November 1996</td> <td>Groseiller, P</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> V : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> A : technologischer Hintergrund D : in der Anmeldung angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> O : nichtschriftliche Offenbarung L : aus andern Gründen angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> P : Zwischenliteratur & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </div> </td> </tr> </table>				Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	29.November 1996	Groseiller, P	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> V : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> A : technologischer Hintergrund D : in der Anmeldung angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> O : nichtschriftliche Offenbarung L : aus andern Gründen angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> P : Zwischenliteratur & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </div>		
Recherchierort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer										
DEN HAAG	29.November 1996	Groseiller, P										
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> V : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> A : technologischer Hintergrund D : in der Anmeldung angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> O : nichtschriftliche Offenbarung L : aus andern Gründen angeführtes Dokument </div> <div style="display: flex; justify-content: space-between; font-size: small;"> P : Zwischenliteratur & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </div>												

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

BLACK BORDERS

IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

FADED TEXT OR DRAWING

BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

SKEWED/SLANTED IMAGES

COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

GRAY SCALE DOCUMENTS

LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.